

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-174407

(43)Date of publication of application : 13.10.1983

(51)Int.Cl.

C08F214/26
 //(C08F214/26
 C08F214/28)

(21)Application number : 57-037067

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 08.03.1982

(72)Inventor : NAKAGAWA SHINICHI
 ASANO KOZO
 SAKATA SHINSUKE
 ADACHI TOKIO

(54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER HAVING IMPROVED EXTRUDABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer having improved rate of extrusion molding, containing specific amount of hexafluoropropylene unit, and having particular specific melt viscosity, melt flow ratio, and ZST.

CONSTITUTION: The objective tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer has a hexafluoropropylene-content of 5W20wt%, a specific melt viscosity of $1W 60 \times 10^4$ poise at 380°C , a melt flow ratio of ≥ 3.5 , and a ZST value (y, sec) satisfying the formula (x is specific melt viscosity $\times 10^{-4}$) at 380°C .

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平2-7963

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 F 214/26
//C 08 F 214/26
214:28)

識別記号
MKQ

庁内整理番号
7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公告 平成 2 年(1990) 2 月 21 日

発明の数 1 (全 6 頁)

⑮ 発明の名称 押出性の改良された含フッ素共重合体

審 判 昭61-10430

⑯ 特 願 昭57-37067

⑰ 公 開 昭58-174407

⑱ 出 願 昭57(1982) 3 月 8 日

⑲ 昭58(1983)10月13日

⑳ 発 明 者 中 川 深 一 奈良県生駒市鹿の台北 2 丁目 9 番 4 号
㉑ 発 明 者 浅 野 興 三 大阪府茨木市北春日丘 4 丁目 5 番 13 号
㉒ 発 明 者 坂 田 晋 祐 大阪府豊中市新千里南町 1-1-A 1-911
㉓ 発 明 者 足 立 登 起 夫 大阪府大阪市東淀川区東淡路 1-5 3-333
㉔ 発 明 者 河 内 正 治 兵庫県西宮市上ヶ原千番町 1-5
㉕ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号 梅田センタービル

㉖ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外 2 名
審判の合議体 審判長 熊 田 和 生 審判官 高 梨 操 審判官 小 島 隆

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 ヘキサフルオロプロピレンの含有量が 5~20 重量%、温度 380℃における比溶融粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであり、

(1) メルトフローレシオが少くとも 3.5、および

(2) ZST(y, 秒) が温度 380℃において、

$y \geq 1/3x^2 + 17x + 107$ (ただし、x は比溶融粘度 $\times 10^{-4}$ を意味する。) を満足する値

であることを特徴とするテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

2 (a) ヘキサフルオロプロピレンの含有量が 5~20 重量%、温度 380℃における比溶融粘度が $100 \sim 1000 \times 10^4$ ポイズであるテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 10~70 重量部および

(b) ヘキサフルオロプロピレンの含有量が 5~20 重量%、温度 380℃における比溶融粘度が $0.1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであるテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 90~30 重量部から成る特許請求の範囲第 1 項記載の共重合体。

発明の詳細な説明

本発明は、押出性の改良された含フッ素共重合

体に関し、更に詳しくは押出成形性、特に押出成形速度が改良されたテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体に関する。

テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (以下、FEP 共重合体という) は、加熱溶融成形加工可能な、電気的、熱的、化学的、耐候性に優れたフッ素樹脂として知られており、圧縮成形、押出成形、射出成形、粉体塗装などの種々の成形方法によつて容易に成形することができる。この容易な成形加工性を利用して、FEP 共重合体は被覆電線、チューブ、パイプ、フィルム、シート、モノフィラメントなどに押出成形され、また射出成形品、圧縮成形品に加工されて広範に使用されている。

一般に、溶融成形可能な樹脂を成形する際、加工速度を上げるために一定の間隙を通過する時の速度をある値以上に上げようとすると成形物の表面および/または内面 (被覆基材との界面) に凹凸のはだ荒れ、いわゆるメルトフラクチャーが生じる。特にヘキサフルオロプロピレンを 5~20 重量%の割合で含む FEP 共重合体は、臨界剪断速度 (メルトフラクチャー発生の限界剪断速度) が小さいため、比較的低い押出速度ではだ荒れ現象

が発生し始め、高速押出することが不可能である。殊に、このことは間隙の小さい所から押し出したり、高速で延伸するような成形方法においては成形速度を一定以上に上げることができないという結果を招く。

この様に、FEP共重合体の臨界押出速度は極めて低いことが難点であった。従来、FEP共重合体の押出成形速度を改良するためには、熔融粘度を小さくする方法が採用されてきた。しかし、熔融粘度を小さくすると機械的強度が低下し、特に耐ストレスクラック性が悪くなる。そこで、機械的強度を維持するため、ヘキサフルオロプロピレンの割合を大きくしたFEP共重合体が考えられるが、これは製造上の理由（たとえば重合速度が低い）から、経済的に有利ではない。

一方、特公昭36-20578号では、過押出剪断速度で成形する方法が提案されているが、この方法では押出物が熔融不足の状態で押し出されるため、引張り強さ、伸びなどの機械的性質が満足されず、さらに、成形時に連続して一定の押出速度が得られないため、肉厚に変動を生じて好ましくない。

本発明者らは、高速押出においても押出物の内外表面にはだ荒れが生じないFEP共重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、後に述べる特定の性質を有するFEP共重合体は押出性に優れ、電線被覆成形においては従来の共重合体に比べて50%以上もの押出速度を達成しうることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5~20重量%、温度380℃における比熔融粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであり、

(1) メルトフローレシオが少くとも3.5、および

(2) ZST(y, 秒)が温度380℃において、

$y \geq 1/3x^2 + 17x + 107$ (ただし、xは比熔融粘度 $\times 10^{-4}$ を意味する。)を満足する値であることを特徴とするFEP共重合体に存する。

本発明においてFEP共重合体のメルトフローレシオおよびZST(Zero Strength Time)を規定することによりFEP共重合体の押出成形性を改良することができる。ここで、特にZSTは、熔融時の粘度の影響を大きく受けるから、熔融粘度との関係で規定されなければならない。

メルトフローレシオおよびZSTがそれぞれ上

記下限より小さい値のときは、十分な成形性の改良は達成されない。これらの性質が成型性の改良に効果をもたらす理由については明らかではない。ところで、本発明での規定されるメルトフローレシオおよびZSTはFEP共重合体の熔融流動特性を特徴づけるものである。一方、本発明の目的とする成型性の改良は高速条件下での押出等の成型性を改良することにあつて、これは直接樹脂の熔融流動特性との関連が深いから、メルトフローレシオおよびZSTとも深く関連していることは容易に理解される。

メルトフローレシオおよびZSTが規定されている本発明のFEP共重合体は、以下の様にして製造することができる。

一般的には非常に高い熔融粘度を有するFEP共重合体および比較的低い熔融粘度を有するFEP共重合体の混合物となる様に製造すればよい。

具体的には、高熔融粘度（たとえば比熔融粘度 $100 \sim 1000 \times 10^4$ ポイズ、好ましくは $150 \sim 600 \times 10^4$ ポイズ）のFEP共重合体10~70重量部および低熔融粘度（たとえば比熔融粘度 $0.1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズ、好ましくは $0.5 \sim 20 \times 10^4$ ポイズ）のFEP共重合体90~30重量部からなるように、重合条件を設定するか、または高熔融粘度のFEP共重合体と低熔融粘度のFEP共重合体をそれぞれ製造し、粉末もしくは粒状で混合するかあるいは熔融粒状化させることにより、本発明のFEP共重合体を得ることができる。

この様な380℃の比熔融粘度が $100 \sim 1000 \times 10^4$ というFEP共重合体は熔融粘度が高すぎるために成形用には適していないものであり、また380℃の比熔融粘度が0.1程度のFEP共重合体は分子量が低すぎるために機械的性質が劣り、一般に成形用の原料としては適さないものである。従つて、380℃の比熔融粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ の範囲にあるFEP共重合体が成形用原料として好ましい。

ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5重量%より少ないと、FEP共重合体の耐クラック性が悪くなり、脆くなる。一方、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が20重量%を越えると、FEP共重合体の融点が下がり過ぎ、高温における使用に適さなくなる。

一般に、重合反応ではモノマー濃度、重合開始

剤の性質（たとえば分解速度）および連鎖移動剤の種類と濃度などによつて分子量（換言すれば溶融粘度）を調節するにもかかわらず分子量は分散し、異なる分子量物の混合物（従つて異なる溶融粘度を有する重合体の混合物）が得られることは不可避である。また、通常の重合反応では、経済的で均質な重合体を得るためには分子量を大きく変動させるものではない。

しかし、本発明のFEP共重合体は、溶融粘度が大きく異なる成分の混合物として特徴づけられるのである。この様な共重合体を重合によつて得るには、目的とする得量に対して一定の割合で共重合体を得られるまで、たとえば連鎖移動剤の存在しないような重合系で共重合反応を行つて高溶融粘度共重合体を得るかまたは高溶融粘度共重合体を添加することにより高溶融粘度共重合体を系中に存在させ、次いで連鎖移動剤を重合系中に添加するかまたは重合開始剤の分解速度を上げる（たとえば重合開始剤の増量、加温、分解促進剤の添加などによる）ことにより低溶融粘度共重合体を得ればよい。この共重合体反応は、逆に行うこともでき、また交互に繰り返して行うこともできる。

本発明において、重合は乳化重合、懸濁重合、水性懸濁重合など種々の方法で行うことができる。重合開始剤は、重合形式に応じ、通常のFEP共重合に用いられる開始剤から有利なものを選択すればよい。好ましくは、部分的にまたは完全にフッ素化されたジアシルパーオキサイドが用いられる。

本発明のFEP共重合体の製造にあつて、高溶融粘度共重合体は、上述の様に連鎖移動剤の不存在条件下における重合により容易に得ることができる。低溶融粘度共重合体は、重合開始剤の分解速度の上昇またはモノマー濃度の減少などにより得ることができ、また一旦生成した高溶融粘度共重合体を熱的または機械的に劣化させて得ることもできるが、重合時に連鎖移動剤を添加して得るのが最も有利である。連鎖移動剤の添加量および添加時期は、目的とする高溶融粘度共重合体および低溶融粘度共重合体それぞれ溶融粘度とそれらの割合に応じて容易に定めることができる。連鎖移動剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、メタノール、

エタノールなどの低級アルカノール類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類、エーテル類など各種の化合物が挙げられ、これらのうちあるものは重合分散媒をも兼ねることができ、アルカノール類は、適当な連鎖移動能を有しかつ重合速度をあまり低下させないので特に好ましい。

本発明のFEP共重合体は、上記重合方法のほか、溶融粘度の異なる2種またはそれ以上のFEP共重合体を粉末もしくは粒状化して混合するか、または混合物を溶融させて粒状化することによつても得られることは上述した通りである。この様な溶融粘度の異なる2種以上の共重合体の混合物の溶融粘度は、それぞれの共重合体の溶融粘度とそれらの混合割合から当業者の通常の方法によつて容易に求めることができる。

本発明のFEP共重合体には、共重合可能な第3単量体を約5重量%を越えない量で含む共重合体も包含される。第3単量体としては、たとえばパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロアリルエーテル、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。

また、耐熱性の優れたパーフルオロ重合体、たとえばポリテトラフルオロエチレン、およびパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロアリルエーテルなどとテトラフルオロエチレンとの共重合体などをFEP共重合体に少量（たとえばFEP共重合体に対し20重量%以下）ブレンドしたのものも包含される。

次に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

まず、共重合体の性質、物性の測定方法を説明する。

(a) 共重合体中のヘキサフルオロプロピレン(HFP)の含有量

350°Cで加熱成形した厚さ 0.05 ± 0.01 mmのフィルムを用いて赤外吸収スペクトルを測定し、次式で算出する：

HFP含有量(重量%)=

$$\frac{980\text{cm}^{-1}\text{における吸光度}}{2350\text{cm}^{-1}\text{における吸光度}} \times 3.2$$

(b) 比溶融粘度

高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて、共重合体を内径9.5mmのシリンダーに装填し、温度380℃で5分間保った後、5kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、押出速度（g/分）を測定し、この値を53150で割り、その値を比溶融粘度とする。

(c) ダイスウエル

メルトインデクサー（宝製作所製）を用いて、共重合体5gを内径9.55mmのシリンダーに装填し、温度380℃で5分間保った後、5kgのピストン荷重下に内径2mm、長さ8mmのオリフィスを通して垂直に下方に押し出す。押し出し開始から1分間は押出物を取り除き、その後、長さ40mm±5mmの押出物を得る。これを10分以上室温で放置した後、等間隔で4ヶ所の外径を測定し、平均値を求める。同様の操作を3回行い、それぞれの押出物の平均外径値をさらに平均して押出物の外径とする。ダイスウエル（膨張率）は次式で算出する：

$$\text{ダイスウエル} = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \times 100$$

〔ここで、 D_1 ＝オリフィスの径、 D_2 ＝押出物の外径である。〕

(d) メルトフローレシオ

比溶融粘度の測定で用いたフローテスターを用い、同様の操作を行う。この場合、押出速度は単位時間当りの体積で求める。圧力を7kg/cm²と20kg/cm²として、それぞれ押出速度を求め、メルトフローレシオを次式で算出する：

メルトフローレシオ＝

$$\frac{\text{圧力20kg/cm}^2\text{での押出速度}}{\text{圧力7kg/cm}^2\text{での押出速度}}$$

(e) ZST (Zero Strength Time)

ASTM D1430に記載された装置と測定方法に準じてZSTを求める。

試料は、直径120mmの金型に共重合体を充填し、温度310℃で20分間加熱した後、40kg/cm²の圧力で加圧しながら冷却して厚さ2.0±0.2mmのシートを作成し、このシートから調製する。試料に温度280℃で0.5gの荷重を加え、切れ落ちるまでの時間（秒）を求める。

実施例 1

水5000部（重量部、以下同じ）を収容できる攪拌機付ガラスライニング製重合槽に脱ミネラル、

脱気した純水1300部、重炭酸ソーダ1部を仕込んだ。内部の空気をチツ素で充分置換した後真空にし、ヘキサフルオロプロピレン1300部を仕込み、攪拌を開始して重合槽の温度を24℃に設定し、テトラフルオロエチレンを圧入することによってゲージ圧で8.4kg/cm²まで昇圧した。これにフロン-113（1，1，2-トリクロロトリフルオロエタン）に溶解したジ（ω-ヒドロデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド1.8部を重合開始剤として仕込んで重合を開始した。重合の進行に伴って重合槽の圧力が低下するのでこれを一定に保つようにテトラフルオロエチレンを連続的に追加した。重合開始後2時間目と4時間目に前記と同種の重合開始剤を0.9部ずつ仕込み、重合開始後6時間目に0.36部およびそれ以降5時間毎に0.36部の重合開始剤を仕込んだ。別に重合開始後9時間目にメタノールを44部添加した。重合を49時間行つた後、モノマーを回収し、引続いて共重合体を回収し、乾燥して共重合体935部を得た。熱分析による融点269℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度7.0×10⁴ボイズ、メルトフローレシオ4.54。ZST280秒。なお、前記(2)の式における右辺は242秒となり、この280秒は該式を満足する。

予備的な実験の結果、メタノールを添加する前の共重合体の比溶融粘度は320×10⁴ボイズであり、メタノールを添加した後の共重合体の比溶融粘度は2×10⁴ボイズであつた。この実施例において、メタノールを添加する前の共重合体と添加した後の共重合体の重量比は25：75であつた。

比較例 1

実施例1においてメタノール31部を仕込んだ後に重合を開始し、50時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1090部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度6.5×10⁴ボイズ。メルトフローレシオ3.28。ZST205秒。なお、前記(2)の式における右辺は232秒となり、この205秒は該式を満足しない。

この重合においては重合期間を通じて比溶融粘度の変化はほとんど認められなかつた。

実施例 2

実施例1において重合開始9時間後にメタノール42部を添加し、47時間重合させる以外は同様の

手順を繰り返して共重合体1137部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 14×10^4 ボイズ。メルトフローレシオ4.21。ZST620秒。なお、前記(2)の式における右辺は410秒となり、この620秒は該式を満足する。

予備的な実験の結果では、メタノールを添加するまでの共重合体の比溶融粘度は 350×10^4 ボイズであり、メタノールを添加した後の共重合体の比溶融粘度は 5×10^4 ボイズであつた。また、この実施例において、メタノールを添加する前に生成した共重合体と添加した後に生成した共重合体の重量比は20：80であつた。

比較例 2

実施例1においてメタノール11.2部を添加した後に重合を開始し、47時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1408部を得た。融点270℃、ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 14×10^4 ボイズ、メルトフローレシオ3.33。ZST300秒。なお、前記(2)の式における右辺は410秒となり、この300秒は該式を満足しない。

比較例1の場合と同様に、この重合においても重合期間を通じて比溶融粘度の変化はほとんど認められなかつた。

実施例 3

共重合体Aの製造：—

実施例1において重合開始9時間後にメタノール45部を添加し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1143部を得た。融点272℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.3重量%。比溶融粘度 13×10^4 ボイズ。

共重合体Bの製造：—

比較例1においてメタノール34部を添加した後に重合を開始し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1042部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 4.9×10^4 ボイズ。

共重合体Aおよび共重合体Bを重量比50：50で粉末状にしてよく混合し、溶融押出機を用いて380℃でペレット化した。混合物ペレットの比溶融粘度 7.9×10^4 ボイズ。メルトフローレシオ3.78。ZST271秒。なお、前記(2)の式における右辺は262秒となり、この271秒は該式に満足する。

比較例 3

メタノール量を35部とする以外は比較例1と同様の手順を繰り返して得た共重合体（比溶融粘度 3.7×10^4 ボイズ）と、メタノール量を14部とする以外は比較例1と同様の手順を繰り返して得た共重合体（比溶融粘度 52×10^4 ボイズ）とを、重量比7：3で十分混合し、溶融押出して比溶融粘度 8.4×10^4 ボイズ、メルトフローレシオ3.79、ZST264秒のペレットを得た。なお、前記(2)の式における右辺は273秒となり、この264秒は該式を満足していない。

試験例

各実施例および比較例で得たFEP共重合体について、次の条件で電線押出機により電線被覆を行ない、押出物の内外表面にはだ荒れなしに押出を行うことができる最高の押出速度を求めた。

電線被覆押出機：シリンダー径 30mm
スクリュースL/D 22
スクリュース圧縮比 2.74
ダイ内径×チップ外径 7×13mm

引き落し比：82：1

芯線：0.7mmスズメツキ単線

被覆厚：0.35mm

試験結果を下表に示す。

共重合体	電線被覆速度(m/分)
実施例 1	55
比較例 1	35
実施例 2	16
比較例 2	9
実施例 3	45
比較例 3	37

実施例 4

実施例1において重合開始9時間後にメタノール58部を添加し、55時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1020部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 3.0×10^4 ボイズ。メルトフローレシオ4.23。ZST195秒。なお、前記(2)の式における右辺は161秒となり、この195秒は該式を満足する。

比較例 4

11

実施例 1 においてメタノール40部を添加した後に重合を開始し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1085部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重

12

量%。比溶融粘度 3.0×10^4 ポイズ。メルトフローレシオ3.25。ZST138秒。なお、前記(2)の式における右辺は138秒となり、この138秒は該式を満足しない。